

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-344788

(P2000-344788A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

キーワード\* (参考)

C 0 7 F 9/6521

C 0 7 F 9/6521

4 H 0 2 8

C 0 8 K 5/5399

C 0 8 K 5/5399

4 H 0 5 0

C 0 8 L 101/16

C 0 9 K 21/12

4 J 0 0 2

C 0 9 K 21/12

C 0 8 L 101/00

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平11-155436

(22) 出願日

平成11年6月2日 (1999. 6. 2)

(71) 出願人 000003506

第一工業製薬株式会社

京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

(72) 発明者 寺本 誠

京都府京都市右京区西院久田町69

(72) 発明者 大西 英明

滋賀県大津市湖城が丘12-1-A705

(72) 発明者 堀田 寛史

京都府京都市西京区御陵大枝山町5-32-6

(74) 代理人 100059225

弁理士 薦田 瑋子 (外1名)

最終頁に続く

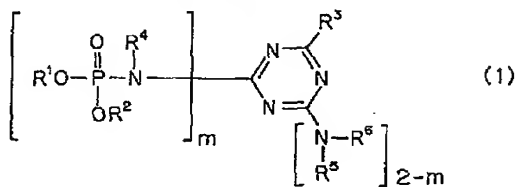
(54) 【発明の名称】 含窒素有機リン化合物および難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 難燃性、耐水性および熱安定性に優れ、しかも樹脂に添加したときに樹脂物性の低下の小さい含窒素有機リン化合物を提供する。

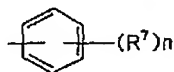
【解決手段】 下記一般式(1)で示される含窒素有機リン化合物。

【化1】



(式中、mは1または2であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、C1～C10のアルキル基、アルケニル基もしくはシクロアルキル基、または、

【化2】



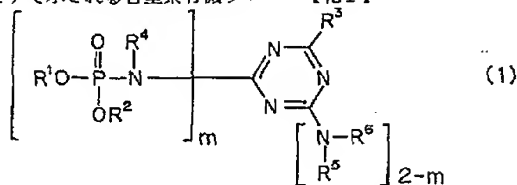
(ここで、R<sup>7</sup>はC1～C10のアルキル基、nは0～3の整数である。)で表されるアリール基であり、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、水素またはC1～C10のアルキル基、アルケニル基もしくはシクロアルキル基である。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(1)で示される含窒素有機リン化合物\*

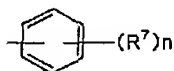
\*ン化合物。

【化1】



(式中、mは1または2であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> は、それぞれ独立に、C1～C10のアルキル基、アルケニル基もしくはシクロアルキル基、または、

【化2】



(ここで、R<sup>7</sup> はC1～C10のアルキル基、nは0～3の整数である。)で表されるアリール基であり、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> は、それぞれ独立に、水素またはC1～C10のアルキル基、アルケニル基もしくはシクロアルキル基である。)

【請求項2】樹脂と、請求項1記載の含窒素有機リン化合物を含有する難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主に樹脂の難燃剤として有用である含窒素有機リン化合物、及び該化合物を含有する難燃性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、樹脂の難燃剤としては様々な物質が用いられており、近年、安全性等の理由からハロゲン含有しない難燃剤が注目されている。

【0003】例えば、熱可塑性樹脂の難燃剤について

は、ABS樹脂(アクリルニトリル-ブタジエンスチレン共重合体)とポリカーボネートとのアロイ、又は、耐衝撃性ポリスチレンとポリフェニレンオキサイドとのアロイにおいて、ハロゲン含有しない難燃性樹脂を得るために、リン酸エステル化合物やメラミンシアヌレート等を添加することが知られている。また、フェノール系やエポキシ系の熱硬化性樹脂の難燃剤についても同様

に、リン酸エステル化合物やメラミン誘導体、トリアジン誘導体を使用する方法が数多く報告されている。【0004】また、難燃剤として、リン元素と窒素元素が相乗効果を示すことは、周知の事実であり、例えば、リン源としてポリリン酸アンモニウムや芳香族リン酸エ

10※ステルが、窒素源としてメラミンが併用使用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの難燃剤は、耐水性や熱安定性が低いという問題がある。また、樹脂に添加したときに目的とする難燃性を得ようとすると難燃剤が多量に必要となり、その結果、成形加工性が悪化したり、相溶性が悪いことに起因する分散不良による樹脂物性の低下を招くという問題がある。

【0006】特開平8-12692号公報には、このような難燃剤について、リンと窒素の含有率が高く、耐水性でかつ熱安定性の良い含窒素有機リン化合物が提案されている。しかしながら、この含窒素有機リン化合物は、ハロリン酸ジエステルにメラミンを脱ハロゲン化水素反応させることにより得られる、メラミン誘導体の有機リン化合物であり、後記の比較例からも明らかなように、樹脂との相溶性が悪いことに起因して分散不良により樹脂物性の低下をきたし、また、耐水性も十分ではないという問題がある。

【0007】本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、難燃性、耐水性および熱安定性に優れ、しかも樹脂に添加したときに樹脂物性の低下の小さい含窒素有機リン化合物、およびこの化合物を配合した難燃性に優れた樹脂組成物を提供することを目的とする。

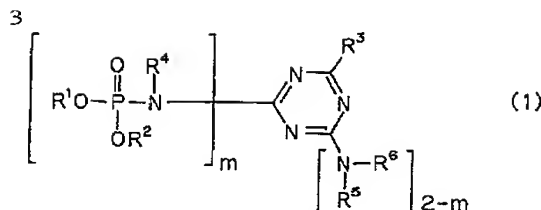
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するべく鋭意検討した結果、分子中に少なくとも一つのリン酸アミド基を有する特定のグアナミン誘導体である含窒素有機リン化合物が、樹脂に添加して使用した場合に、難燃性、耐水性および熱安定性に優れ、しかも樹脂物性の低下も小さいことを見だし、本発明を完成するに至った。

【0009】本発明の含窒素有機リン化合物は、下記一般式(1)で示されるものである。

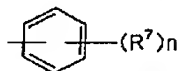
【0010】

【化3】



ここで、 $m$ は1または2であり、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は、それぞれ独立に、 $\text{C}1\sim\text{C}10$ のアルキル基、アルケニル基もしくはシクロアルキル基、または、

【化4】



( $\text{R}^7$ は $\text{C}1\sim\text{C}10$ のアルキル基、 $n$ は0~3の整数である。)で表されるアリール基であり、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は、それぞれ独立に、水素または $\text{C}1\sim\text{C}10$ のアルキル基、アルケニル基もしくはシクロアルキル基である。

【0011】また、本発明の難燃性樹脂組成物は、樹脂と、上記一般式(1)で示される含窒素有機リン化合物を含有するものである。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の含窒素有機リン化合物は、例として、ハロリン酸ジエステルとグアナミン類の脱ハロゲン化水素反応により得られる。

【0013】ここで、一方の原料であるハロリン酸ジエステルは、下記一般式(2)で表される。

【0014】

【化5】



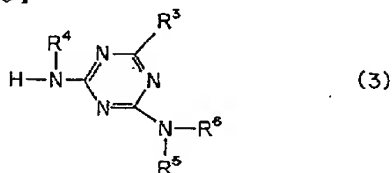
式中、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は上記一般式(1)と同じであり、 $\text{X}$ はハロゲン原子、例えば塩素又は臭素である。

【0015】より具体的には、クロロリン酸ジフェニル、クロロリン酸ジシリル、クロロリン酸ジクレジル、ブロモリン酸ジフェニルが好適な例として挙げられる。

【0016】他方の原料であるグアナミン類は、下記一般式(3)で表される。

【0017】

【化6】



\*式中、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ および $\text{R}^6$ は上記一般式(1)と同じである。

10 【0018】より具体的には、ベンゾグアナミン、アセトグアナミンが好適な例として挙げられる。

【0019】上記ハロリン酸ジエステルとグアナミン類の脱ハロゲン化水素反応は、通常、脱ハロゲン化水素剤を用いて、無水条件下、 $80\sim 200^\circ\text{C}$ の温度で、 $2\sim 10$ 時間行う。但し、脱ハロゲン化水素剤は使用しなくても良い。

【0020】ここで、脱ハロゲン化水素剤としては、トリエチルアミン、ピリジン等の第3級アミンを好適な例として挙げる事ができる。この場合、使用するアミンの量は、ハロリン酸ジエステルの等モル~2倍モルが望ましい。

【0021】本発明の含窒素有機リン化合物はあらゆる樹脂に対して使用することができる。すなわち、本発明の難燃性樹脂組成物において、前記含窒素有機リン化合物と配合する樹脂は、特に限定されない。例えば、ポリオレフィン、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリフェニレンオキサイド等の熱可塑性樹脂だけでなく、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂にも使用可能である。

【0022】該含窒素有機リン化合物の樹脂への配合量は、使用する樹脂や必要とされる難燃性能によって異なるが、通常、樹脂100重量部に対して1~100重量部である。

【0023】また、該含窒素有機リン化合物の樹脂への配合方法は、特に限定されない。熱硬化性樹脂に配合する場合、例えば、予め樹脂と含窒素有機リン化合物を十分に混合した後、硬化させることができる。また、熱可塑性樹脂に配合する場合、例えば、二軸押出機等で樹脂に含窒素有機リン化合物を混練した後、射出成形機等で成形することができる。

【0024】なお、本発明の難燃性樹脂組成物においては、他の難燃剤を併用したり、他の配合剤、例えばタルク、マイカのような無機充填剤、ガラス繊維や炭素繊維のような補強剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、顔料、離型剤、相溶化剤、耐衝撃改良剤等を添加してもよい。

【0025】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない

い。

#### 【0026】実施例1

攪拌機、滴下ロート、冷却器および温度計を備えた500mlの三口フラスコに、クロロリン酸ジフェニル53.7g(0.2mol)、ベンゾグアナミン18.7g(0.1mol)、トリエチルアミン22.3g(0.22mol)、ジオキサン150mlを仕込み、100℃で3時間反応した。この反応物に塩化メチレン300mlを加えて希釈し、希塩酸で洗浄した後、水洗した。その後、塩化メチレンを留去し、メタノール500ml中に加えて結晶を析出させ、ろ過、乾燥して、生成物(A)41.3gを得た。

【0027】この生成物(A)のIRスペクトルを測定したところ、 $\nu=1255\text{ cm}^{-1}$ にP=O伸縮振動のピーク、 $\nu=963\text{ cm}^{-1}$ にP-N伸縮振動およびP-O伸縮振動のピークがあった。また、DTA(示差熱\*

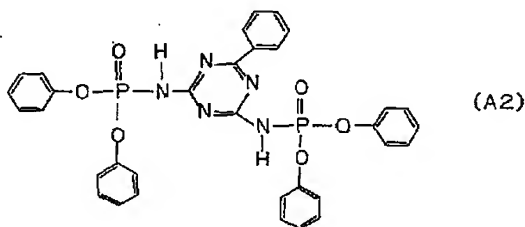
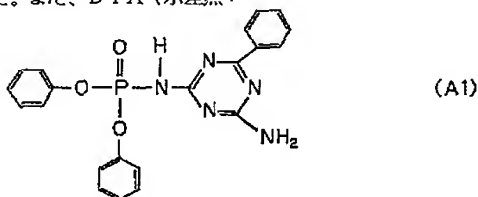
\*分析)を測定したところ、162.8℃と181.2℃に融点と思われるピークが観測された。また、1%減量温度は316℃、5%減量温度は335℃であった。

【0028】この生成物(A)について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定すると2つのピークが現れ、これらはUV(254nm)検出器で測定したピーク面積比で61対39であった。

【0029】それぞれを分取し、質量分析したところ、生成物(A)は、下記式(A1)で表されるベンゾグアナミンのモノリン酸アミド(分子量:420)39重量%と、下記式(A2)で表されるベンゾグアナミンのジリン酸アミド(分子量:652)61重量%とからなることが分かった。

【0030】

【化7】



#### 実施例2

攪拌機、滴下ロート、冷却器および温度計を備えた500mlの三口フラスコに、クロロリン酸ジキシリル82.1g(0.22mol)、ベンゾグアナミン18.7g(0.1mol)、トリエチルアミン24.3g(0.24mol)、ジオキサン150mlを仕込み、100℃で6時間反応した。この反応物に水150mlを加えて希釈し、塩酸でpH=1に調整した後、メタノール500ml中に加えて結晶を析出させ、ろ過、乾燥して、生成物(B)51.0gを得た。

【0031】この生成物(B)のIRスペクトルを測定したところ、 $\nu=1248\text{ cm}^{-1}$ 、 $1267\text{ cm}^{-1}$ にP=O伸縮振動のピーク、 $\nu=939\text{ cm}^{-1}$ 、 $969\text{ cm}^{-1}$ にP-N伸縮振動およびP-O伸縮振動のピークが

あった。また、DTA(示差熱分析)を測定したところ、271.0℃と274.7℃に融点と思われるピークが観測された。また、1%減量温度は330℃、5%減量温度は346℃であった。

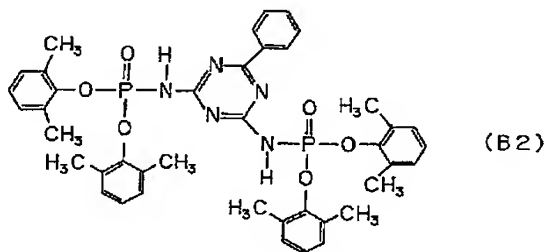
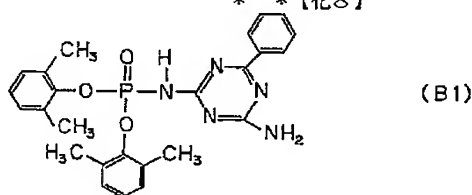
【0032】この生成物(B)について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定すると2つのピークが現れ、これらはUV(254nm)検出器で測定したピーク面積比で15対85であった。

【0033】それぞれを分取し、質量分析したところ、生成物(B)は、下記式(B1)で表されるベンゾグアナミンのモノリン酸アミド(分子量:476)85重量%と、下記式(B2)で表されるベンゾグアナミンのジリン酸アミド(分子量:764)15重量%とからなることが分かった。

【0034】

7

\* \* 【化8】



## 実施例3

攪拌機、滴下ロート、冷却器および温度計を備えた500mlの三口フラスコに、クロロリン酸ジキシリル89.6g(0.24mol)、アセトグアナミン15.0g(0.12mol)、トリエチルアミン50.6g(0.50mol)、ジオキサン150mlを仕込み、100℃で6時間反応した。この反応物に塩化メチレン150mlを加えて希釈し、塩酸で洗浄した後、塩化メチレンを留去し、イソプロパノール500ml中に加えて結晶を析出させた。ろ過後、イソプロパノールで再結晶したものを、ろ過、乾燥して、生成物(C)53.4gを得た。

【0035】この生成物(C)のIRスペクトルを測定したところ、 $\nu=1248\text{cm}^{-1}$ 、 $1267\text{cm}^{-1}$ にP=O伸縮振動のピーク、 $\nu=936\text{cm}^{-1}$ 、 $967\text{cm}^{-1}$ にP-N伸縮振動およびP-O伸縮振動のビ※

※ークがあった。また、DTA(示差熱分析)を測定したところ、207.5℃と241.6℃に融点と思われるピークが観測された。また、1%減量温度は209℃、5%減量温度は296℃であった。

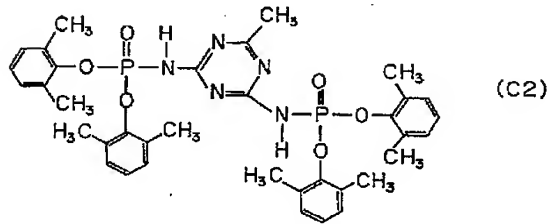
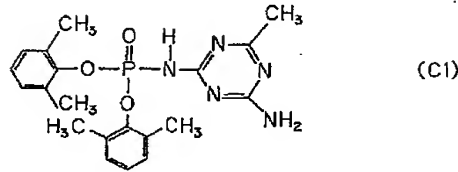
【0036】この生成物(C)について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定すると2つのピークが現れ、これらはUV(254nm)検出器で測定したピーク面積比で26対74であった。

【0037】それぞれを分取し、質量分析したところ、生成物(C)は、下記式(C1)で表されるアセトグアナミンのモノリン酸アミド(分子量:357)74重量%と、下記式(C2)で表されるアセトグアナミンのジリン酸アミド(分子量:589)26重量%とからなることが分かった。

【0038】

【化9】

9



## 実施例4～6および比較例1

樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂（商品名：エポコート828、油化シェルエポキシ社製）89重量部、硬化剤としてジエチレントリアミン11重量部を用いて、難燃剤15重量部と混合した。難燃剤としては、実施例4では上記実施例1の生成物（A）を、実施例5では上記実施例2の生成物（B）を、実施例6では上記実施例3の生成物（C）を、比較例1ではポリリン酸アンモニウム（商品名：スミセーフP、住友化学工業（株）製）を、それぞれ用いた。

【0039】得られた混合物は、脱気後、60℃で30分間加熱し、その後、100℃で15分間、熱プレスを行って、平板を作成した。得られた平板を切り出して、所定の形状の試験片を作成し、難燃性試験および耐水性試験を行った。結果を表1に示す。

【0040】

【表1】

	難燃性試験		耐水性試験
	酸素指数	UL94	難燃剤溶出率 (重量%)
実施例4	32.0	V-0	<0.1
実施例5	32.5	V-0	<0.1
実施例6	30.9	V-0	0.3
比較例1	28.9	V-0	13.5

\*各測定方法は以下の通りである。

20 【0041】難燃性試験：酸素指数の測定をJIS-K-7201に準拠して行った。また、UL94に準拠した垂直燃焼試験（V-0～V-2）を行った（厚み1/8インチの試験片）。

【0042】耐水性試験：2.5cm×2.5cm（厚さ1/8インチ）の試験片を80℃の温水中に2日間浸漬したときの難燃剤の溶出率を調べた。

【0043】実施例7～9および比較例2,3

樹脂としてポリプロピレン（商品名：チッソポリプロK1014、チッソ社製）100重量部を用いて、難燃剤20重量部を配合し、200℃で熱ロールにより混練した。難燃剤としては、実施例7では上記実施例1の生成物（A）を、実施例8では上記実施例2の生成物（B）を、実施例9では上記実施例3の生成物（C）を、比較例2ではポリリン酸アンモニウム（商品名：スミセーフP、住友化学工業（株）製）を、比較例3では下記式（D）で表されるメラミン誘導体の含窒素有機リン化合物を、それぞれ用いた。

【0044】

【化10】

40

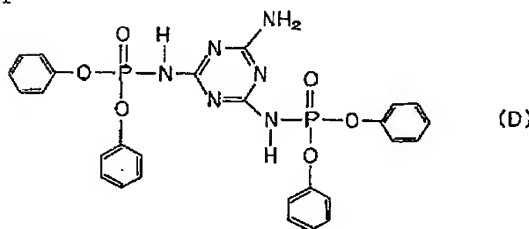
\*

11

(7)

特開2000-344788

12



得られた混練物を200℃、150kg/cm<sup>2</sup>で3分10秒た。結果を表2に示す。

間熱プレスして、所定の形状の試験片を作成し、難燃性 【0045】

試験、引張試験、耐水性試験および耐熱性試験を行っ \* 【表2】

	難燃性試験		引張試験		耐水性試験	耐熱性試験
	酸素指数	UL94	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	破断伸度 (%)	難燃剤溶出率 (%)	ΔE
実施例7	23.5	V-2	330	520	<0.1	5
実施例8	23.9	V-2	340	490	<0.1	4
実施例9	23.4	V-2	300	500	0.2	6
比較例2	21.7	HB	200	150	17.3	21
比較例3	23.7	V-2	170	80	3.2	10

ここで、引張試験と耐熱性試験の測定方法は以下の通りである。

【0046】引張試験：JIS-K-7113に準拠して、2号試験片を用いて行った。

【0047】耐熱性試験：射出成型機に200℃で40分間滞留させた後、色調変化を色差計で測定した。 ※

※【0048】

【発明の効果】上記実施例にも見られるように、本発明の含窒素有機リン化合物を熱可塑性樹脂もしくは熱硬化性樹脂に添加して使用した場合には、難燃性、耐水性、熱安定性に優れ、しかも物性低下の小さい難燃性樹脂が得られる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H028 AA40 AA42 BA06  
 4H050 AA01 AA03 AB48 AB80  
 4J002 BB011 BC021 BN151 CC031  
 CD001 CF001 CG001 CH071  
 CK021 CL001 EW156 FD010  
 FD136